



Reçine atıksuyu karakterizasyonu Resin wastewater characterization

Zeynep Özcan¹ , Gamze Sönmez² , Mustafa Işık^{3,*} ,

^{1,2,3} Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 68100, Aksaray, Türkiye

Öz

Endüstriyel atık suların neden olduğu su kirliliği problemleri günümüzde oldukça yaygındır. Bu çalışmada, halihazırda tehlikeli atık olarak bertarafı pahalı bir şekilde gerçekleştirilen reçine atık sularının tekno-ekonomik olarak arıtımına ışık tutacak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel atık suların karakterizasyonuna esas olan klasik parametreler ile yapılan ölçüm sonuçları atık suyun üretim proseslerinden kaynaklanan yüksek derecede organik kirlilik içerdiğini (KOİ=19875 mg/L, TOK=6143 mg/L, BOİ₅=5879 mg/L) göstermiştir. Yapılan genel toksisite testleri atık suyun hacimsel olarak *Daphnia* sp. (24 saat) organizmaları dikkate alındığında tatlı sularda LC₅₀=%1.25, anaerobik ve aerobik karışık kültürler dikkate alındığında sırasıyla 24 saatlik IC₅₀=%16.1, ve 48 saatlik IC₅₀=%15.0 toksik ve inhibe edici seviyeler tespit edilmiştir. Halihazırda yakılarak çok yüksek maliyetle bertarafı yapılan bu atıksuyun, belli seviyelerde biyolojik olarak arıtımının mümkün, alıcı ortam deşarj standartlarını sağlayacak ölçüde arıtımının ise daha ileri teknolojilerle mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Arıtılabilirlik, Atıksu, Reçine, Maliyet, Toksisite.

1 Giriş

Endüstriyel gelişmeler ve bu gelişmelerin neden olduğu çevresel etkiler ülkemizde ve tüm dünyada bu konudaki endişelerin de artmasına neden olmaktadır. Sürdürülebilir çevresel teknolojilerin önem kazandığı günümüzde özellikle endüstriyel atıksuların etkin şekilde arıtımının yanında hem ilk yatırım hem de işletme giderleri açısından ekonomik olarak uygulanabilir en uygun arıtım tekniklerinin seçimi oldukça kompleks ve uzmanlık gerektiren bir işlemdir.

Evsel atıksuların aksine endüstriyel atıksuların arıtımı için karakterizasyon çalışmaları hedeflere uygun şekilde yapılmalıdır. Endüstriyel atıksuların karakterizasyonu ve arıtım teknolojileri ile ilgili literatür bilgileri mevcut olsa da aynı ürünün üretiminde bile üretim proseslerindeki farklılıklardan dolayı farklı yapıda atıksular oluşabilmektedir. Üretimi giderek artan ve buna bağlı olarak da farklı içerikli atıksuları ile dikkat çeken reçine şekiller ve atıksuları bu konuda verilebilecek en önemli örneklerden bir tanesidir.

Abstract

Water pollution problems caused by industrial wastewater are quite common today. In this study, characterization studies were carried out to shed light on the techno-economic treatment of resin wastewater, which is currently expensive to dispose of as hazardous waste. The measurement results with the classical parameters, which are the basis for the characterization of industrial wastewater, showed that the wastewater contains a high degree of organic pollution (COD=19875 mg/L, TOC=6143 mg/L, BOD₅=5879 mg/L) originating from the production processes. The general toxicity tests carried out show that *Daphnia* sp. with considering the organisms, the wastewater by volume LC₅₀=1,25% with 24 hour in fresh water, IC₅₀=16.1% with 24 hour, and IC₅₀=15,0% with 48 hour, respectively, when anaerobic and aerobic mixed cultures are taken into account, toxic and inhibitory levels were determined. It has been concluded that this wastewater, which is currently disposed of at a very high cost by incineration, can be biologically treated at certain levels, and that it can be treated with more advanced technologies to meet the receiving environment discharge standards.

Keywords: Resin, Cost, Toxicity, Treatability, Wastewater.

Reçine üretim atıksuları içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirlilik parametreleri bakımından karakterize edebilmesi oldukça zor olan sulardır. Atıksuyun karakterizasyonu için atıksu analizinin yanısıra, prosesten çıkan ürün ve üretimde kullanılan yöntem ile ham maddelerde karakterizasyon çalışmasını etkilemektedir. Genel olarak bakıldığında yüksek organik madde içeriğine sahip toksik maddeler içeren bu tür atıksuların arıtılabilirliği ile ilgili fikir elde edebilmek için atıksuyun profilini en iyi şekilde ortaya koyacak karakterizasyon çalışmaları oldukça önemlidir[1, 2]

Reçine atıksularının karakterizasyonu ve arıtımı için literatüre bakıldığında farklı türdeki reçinelerin üretimi ve buna bağlı olarak değişik arıtım yöntemleri önerilmesine rağmen atıksuyun yapısal farklılıklarından dolayı spesifik bir arıtım işlemi bulunmamaktadır.

Yapılan bir çalışmada aminoplastik reçine üreten endüstrilerden gelen atık suların, yüksek seviyede organik madde ve nitrojen bileşikleri ile karakterize edildiği ifade edilmiştir. Genel olarak, organik madde esas olarak

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mustafaisik55@hotmail.com (M. Işık)

Geliş / Received: 19.08.2022 Kabul / Accepted: 09.12.2022 Yayınlanma / Published: 15.01.2023

doi: 10.28948/ngumuh.1164511

formaldehit ve azot bileşikleri olarak bulunmaktadır. Bu atıkların biyolojik arıtımı için birleşik bir karbon ve nitrojen giderimi sürecini gerektirmektedir. Bu biyolojik arıtma, genellikle denitrifikasyon için karbon kaynağı olarak kullanılabilen yüksek organik madde içeriğine sahip atık suları arıtmak için kullanılan bir ön denitrifikasyon sisteminde gerçekleştirilebilir. Söz konusu çalışma sonucunda atıksudaki 2087 ile 2200 mg/L arasında formaldehit konsantrasyonunun ortalama giderim verimi %99.9 olarak tespit edilmişken, formik asit için ortalama giderim verimi ise %99.7'dir [1]. Benzer bir çalışmada reçine üreten bir endüstriden gelen atık suların laboratuvar ölçeğinde bir ön denitrifikasyon sistemi (anoksik-aerobik) kullanılarak arıtılması da incelenmiştir. 0.7 ile 1.9 kg KOİ/m³.gün arasındaki organik yüklem oranlarında %70 ile 85 arasında KOİ giderme verimliliği elde edilmiştir [3].

Alkid reçinesi ise bir dibazik asit ve poliollerin transesterifikasyon yoğunlaştırma polimerizasyon reaksiyonu ile üretilen yağ bazlı boya formülasyonlarında kullanılan baskın bir bağlayıcıdır. Bu işlem, ftalik asit ve esterleri gibi inatçı bileşikler de dahil olmak üzere yüksek konsantrasyonlarda organik bileşikler içeren alkid reçineli atık su olarak bilinen önemli hacimlerde atık su üretir [4]. Bu reçineler, daha düşük maliyeti nedeniyle dekoratif boyama uygulamalarında diğer bağlayıcılara göre daha fazla kullanılır [5,6]. Yüksek konsantrasyonlarda organik bileşiklerin varlığı ve bunların inatçı doğası, özellikle biyolojik işlemlere dayalı geleneksel atık arıtma tesisleri kullanılarak alkid reçineli atık suların arıtılmasını zorlaştırır. Alkid reçine atık suyunun yeniden kullanılması için, uygun maliyetli teknolojilerin geliştirilerek organik bileşiklerin mineralizasyonu gerekir [4].

Biyolojik arıtım mümkün olduğunda kimyasal arıtım tekniklerinden daha uygun ve sürdürülebilir bir seçenek olduğu bilinmektedir. Bu konuda yapılmış çalışmalar vardır. Ana bileşenini kondense reçine atıksularının oluşturduğu bir atıksuyunun arıtımı üç farklı aktif karbonla çalışılmıştır [6]. Çalışmada KOİ'si 8210 mg/L ve BOİ'si 3250 mg/L olan bir reçine üretiminden oluşan bir atıksuyunun arıtımında karbonize edilmiş hurma çekirdeğinden ve pirinç atıklarından üretilmiş aktif karbonlar ticari aktif karbonun adsorbsiyon yönteminin kullanımı ve karşılaştırılması çalışılmıştır. Çalışmada en iyi KOİ giderim yüzdesi pH=2 de 30 g/L ticari aktif karbonla %92.4 olarak bulunmuştur.

Reçine atıksularının biyolojik olarak arıtılabilirliğinin araştırıldığı diğer bir çalışmada ise, reçine üreten bir fabrikadan gelen ve dirençli bileşikler içeren atık suyun biyolojik olarak arıtılmasından çıkan atıksu, farklı koşullar altında ozonlanmıştır. Daha sonra, ozonlanmış atık suyun biyolojik olarak parçalanabilirliği, anoksik koşullar altında incelenmiştir. Ozonlanmış atık suyun biyolojik arıtımından sonra sırasıyla %27'den %97'ye ve %27'den %80'e kadar organik karbon ve nitrojen giderimi gözlemlenmiştir. Bu süreçte ozonlama adımının amacı, dirençli bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmak ve aynı zamanda ozonu israf etmektan kaçınmak için mineralizasyonlarının en aza indirmektir [7].

Bununla birlikte, biyolojik arıtmadan sonra, bu atıkların hala yüksek konsantrasyonda organik nitrojen ve çözünmüş

kimyasal oksijen ihtiyacı (çKOİ) içerdiği ve atıksu deşarj standardını karşılamak için daha fazla kimyasal arıtma ihtiyacının olduğu belirtilmiştir [2].

Hidroksil radikalının oluşumuna dayanan ileri oksidasyon prosesleri (İOP), çok çeşitli organik bileşikleri yok etme yetenekleri nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir. İOP reçine atıksularının arıtımı konusunda yapılmış çalışmalarda literatürde yer almaktadır. De Oliveira, vd. yaptıkları çalışmada, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK) ve fenolik bileşiklerin atık suların uzaklaştırılmasında, boya formülasyonlarında kullanılan alkidik reçinelerin üretimi sırasında Fenton ve foto-Fenton proseslerinin etkinliğini değerlendirmişlerdir [8]. En yüksek verimin alındığı sonuçlar, güneş ışığının kullanıldığı foto-Fenton prosesi ile elde edilmiştir. Foto Fenton prosesi ile % 99.5 KOİ ve % 99.0 TOK giderim verimi görülmüştür [8]. Benzer şekilde farklı İOP, alkid reçine atık suyunun mineralizasyonu için fizibilite açısından karşılaştırılmıştır. İncelenen ileri oksidasyon prosesleri arasında Fenton işlemi, kombine ozonlama (O₃) ve hidrojen peroksit (H₂O₂), elektro-oksidasyon (EO), ıslak hava oksidasyonu ve ultrasonik ses (US) kullanımı yer almaktadır. Çalışılan ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ve bunların kombinasyonları arasında O₃ ve H₂O₂ kombinasyonu diğer prosesler (Fenton prosesi, EO ve birleşik EO ve O₃) de oluşması muhtemel atıksudaki ftalik asit ve ftalik asit esterleri ile Fe⁺²'nin oluşturacağı koyu renkli kompleks oluşum sorunları olmadığı için en umut verici olanı olarak belirlenmiştir [4].

Polimerik reçinelerle kirlenmiş atıksular ise, akrilik asitler ve bunların esterleri, vinil asetat ve stiren içerir. Bu tür bileşikler suyu kirletmekte insan sağlığı ve çevre için tehlikelidir [9]. Polimerik reçine atıksuyunda bulunan bileşiklerin (asetat, akrilik asit, butil akrilat, metil akrilat, stiren gibi) yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktörde gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, biri düşük oksijen içeren (0.6-1 mg/L) diğeri içermeyen iki paralel reaktörle çalışılmıştır. Oksijen içermeyen reaktörde reçine bileşiklerinden kaynaklanan 1800 mg/L'li KOİ'nin %75'ler mertebesinde giderimi sağlanamamıştır. Düşük oksijen içeren anaerobik reaktörde ise KOİ giderimi %73'ler seviyesinde sağlanırken bazı bileşiklerin de kısmi oksidasyonu sağlanabilmiştir. Bu çalışma ise anaerobik koşullarda parçalanamayan bazı reçine bileşiklerin aerobik koşullarda parçalanabildiğine işaret edilmiştir [9].

Klasik yaklaşım olarak, atıksu hacimlerinin az olduğu ve toksik bileşik içeriği yüksek olan atıksuların arıtımından ziyade yakılması tercih edilen bir yöntem olmuştur. Özellikle pestisit, herbisit ve klorlu bileşikler gibi toksik bileşikler içeren biyolojik olarak ve fiziksel/kimyasal metotlar ile ekonomik olarak giderilemeyen atıksuların arıtımında deşarj standartlarını karşılayabilmek için yakma yöntemi kullanılmaktadır. Klorlu organik bileşiklerin oksijen varlığında yanma sıcaklığı 980 -1500°C arasında değişmektedir. Sürekli sağlanan yüksek sıcaklıkla toksik parçalanma ürünlerinin önüne geçilirken, yakma fırınından çıkan gazlar genellikle bir gaz tutucu gerektiren HCl gazı içermektedir. Yakma sonucunda oluşan gazların arıtımı ve

üretilecek yakma artığı küllerin bertarafı ya da yeniden kullanımını gerektirmektedir [10].

Hali hazırda tehlikeli atık kabul edilip bertarafının yakılarak gerçekleştirildiği reçine üretimi yapılan bir fabrikanın atıksularının arıtılabilirliğinin araştırılması karakteristiğinin belirlenmesi ve literatürle karşılaştırılmasının yapıldığı bu çalışma ile etkin ve sürdürülebilir potansiyel bir arıtma sisteminin önerilmesi amaçlanmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Kullanılan atıksu

Bu çalışmada kullanılan atıksu, reçine üretimi yapan ve atıksularını tehlikeli atık bertaraf tesislerine bedeli karşılığında yakma yolu ile bertaraf eden bir fabrikadan alınmıştır. Bu tür reçine üretimi yapılan tesislerde atıksu esas olarak reçine elde edilirken yoğunlaşan su-reçine karışımı ve üretim yapılan reaktörlerin yıkanmasından kaynaklanmaktadır [6]. Atıksu kapalı 1 m³'lük ultraviyole ışınlar karşı stabilize edilmiş yüksek moleküler, yüksek yoğunluklu polietilenden üretilmiş plastik kap (IBC) içerisinde getirilmiş ve güneş ışınlarından etkilenmeyecek şekilde depo edilmiştir. Atıksu her kullanımdan önce karakterize edilmiştir.

2.2 Analiz yöntemleri ve kullanılan ekipman

Çalışmada kullanılan yöntem ve ekipman Tablo 1'de verilmektedir.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Atıksu karakterizasyonu

Atıksuyun çok toksik ve tehlikeli olabileceği düşünüldüğü için bina dışında güneş ışınlarından etkilenmeyecek şekilde tutulan atıksuyun her dönem mevsimsel değişim zamanlarında laboratuvar denemeleri için alınan örnekler analizlenmiş ve Tablo 3'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Analiz sonuçlarından da görüleceği gibi çalışma süresince atıksuyun karakterizasyonunun da önemli bir değişiklik olmaması atıksuyun depolandığı ve

saklandığı biyotik ve abiyotik çevresel faktörlere karşı dirençli organikler içerdiğinin bir göstergesidir. Respirometrik OxiTop sistemi (WTW) [18] tarafından aşırı yüksek BOİ'li ve toksik madde içeren atıksuların BOİ'sinin ölçümüne yönelik verilen prosedüre göre atıksuyun BOİ değerleri hesaplanmıştır. Bu test yüksek BOİ'li atıksuların ölçüm aralığının, toksik atıksuların toksik eşğin altına düşünceye kadar seyreltilerek ölçümün yapılabilmesi esasına dayanır. Tekrarlı yapılan analizlerin bir setinde değişik seyrelme oranlarında elde edilen BOİ₅ okumaları ve hesaplaması Şekil 1'de gösterilmiş ve Tablo 2'de verilmiştir. Atıksuyun değişik oranlarda aşılınmış seyreltme suyuna ilave edilmesiyle elde edilen örneklerde Şekil 1'de grafikte gösterilen BOİ₅ değerleri elde edilmiştir. Artan miktarlarda atıksuyun BOİ değerlerinin düzgün doğrusal olması beklenirken, atıksu toksik bileşenler içerdiğinde 4 ml/L ve 5 ml/L atıksu örneklerinde BOİ₅ değerlerinin düzgün doğrusal değişmediği gözlenmiştir (Şekil 1a). Dolayısıyla 3 ml/L ye kadar olan verilerin lineer regresyon analizinden (Şekil 1b) BOİ₅ hesaplanmıştır. BOİ₅ ve BOİ₇ ölçümlerinde atıksu örneklerdeki atıksu miktarı arttığında beklenen BOİ₅ değerlerinin elde edilememesi atıksuyun içinde mikroorganizmaların toksisiteye maruz kalıp inhibe olduğu anlamını taşımaktadır.

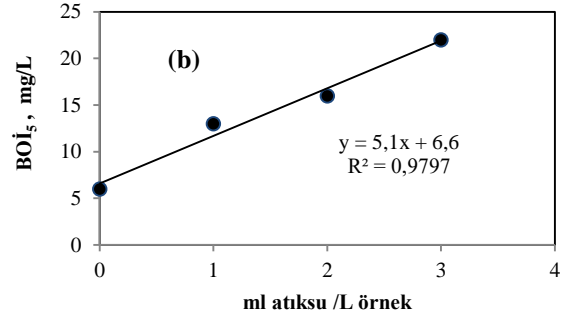
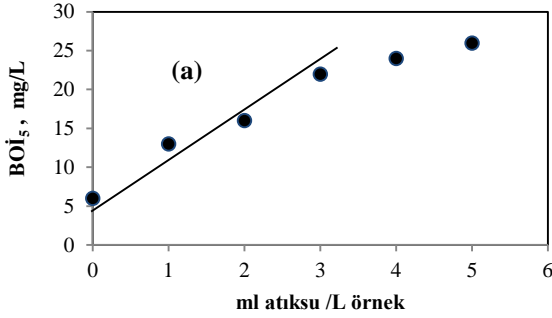
Atıksuyun organik madde içeriğinin yüksekliği dikkat çekmektedir. BOİ₅ değeri ölçümleri de yüksek olmasına rağmen BOİ₅/KOİ oranı 0.259 elde edilmiştir. Arıtılmamış atıksular için bu oran >0.5 veya daha büyük ise atık kolaylıkla biyolojik olarak arıtılabilir, oran <0.3 ise atıksu toksik bileşenler içeriyor ya da atığın biyolojik olarak parçalanması için mikroorganizmalara aklime edilmesi gerektiği ifade edilir [19]. Başka bir kaynakta BOİ₅/KOİ >0.6 ise atık biyolojik arıtıma oldukça uygun ve biyolojik arıtımla etkili bir şekilde arıtılabilir, oran 0.3-0.6 arasında ise biyolojik arıtma şartların kontrol edilmesi (aşı çamur ilavesi gibi) ile gerçekleştirilebilir, prosesin oldukça yavaş ve mikroorganizmaların aklime olması gerektiği, < 0.3 ise biyolojik arıtımın tek başına mümkün olmadığı anlamına gelmektedir [20].

Tablo 1. Karakterizasyonda kullanılan yöntemler ve ekipmanlar

| Parametreler | Yöntem | Cihaz/ekipman |
|--|------------------------|---|
| pH | SM 4500-H + B | Jenway3510 |
| İletkenlik | SM 2510 B | Jenway4510 |
| KOİ | SM 5220 C | WTWCR4200 termoreaktör |
| Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ) | SM 5210 D | WTW inkubator WTW OxiTop IS 12 |
| TOK, toplam azot (TN) | SM 5310 B | Shimadzu TOC-VCPN |
| Toplam fosfor (TP) | SM 4500-P B/D | Thermo Genesis UV/VIS Spektrofotometre |
| Askıda katı madde (AKM) | SM 2440 D | - |
| Florür, Klorür, Nitrit, Bromür, Nitrat, Sülfat, Fosfat | SM 4410 B | IC Dionex ICS-100 |
| Ca, K, Na, Mg, Al | SM 3030 F EPA 200.7 | ICP-OES Perkin Elmer, Optima 2100 DC |
| Aerobik toksisite | [11, 12] | Oxi top, WTW inkubator |
| Anaerobik toksisite | [13-16] | 115 ml serum şişeleri, Zhicheng 111 D Çalkalayıcı |
| <i>Daphnia</i> sp. toksisite | [17] | 100 ml beherler, 20°C laboratuvar ortamı |

Tablo 2. BOİ₅ deneyinde elde edilen veriler ve atıksuyun BOİ₅ değeri

| Örnek hacmi | | BOİ (mg/L) | | | | Örnek hesaplama |
|-------------|------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|---|
| mL/500 mL | ml/L | BOİ ₅ (ölçüm) | BOİ ₅ (düz) | BOİ ₇ (ölçüm) | BOİ ₇ (düz) | |
| 0 (kör) | 0 | 6 | 6,6 | 7,0 | 7,5 | $BOİ_5 = \frac{1000}{V_p} \cdot (Z_M - BW) + BW$ $BOİ_5 = \frac{1000}{3} \cdot (22 - 6,6) + 6,6 = 5107 \text{ mg/L}$ <p>V_p=Litred e örnek hacmi, mL/L Z_M = Seyreltilmiş örneğin BOİ₅, mg/L BW= Kontrol (aşıl nmış seyreltme suyu), BOİ₅, mg/L</p> |
| 0.5 | 1.0 | 13 | 12 | 15 | 14 | |
| 1.0 | 2.0 | 16 | 17 | 18 | 20 | |
| 1.5 | 3.0 | 22 | 22 | 26 | 26 | |
| 2.0 | 4.0 | 24 | 27 | 27 | 32 | |
| 2.5 | 5.0 | 26 | 32 | 28 | 38 | |
| | | | 5107 | | 6008 | |



Şekil 1. BOİ testinde farklı (0-5 ml atıksu/L örnek) seyreltmelerde elde edilen sonuçlar

Tablo 3. Reçine atıksuyunun kimyasal özellikleri

| Parametreler | Değerler | Örneklem e sayısı (n) | Standart Sapma |
|-----------------------|----------|-----------------------|----------------|
| pH | 3.78 | 2 | 0.21 |
| İletkenlik, | 95.4 | 3 | 0.9 |
| KOİ, mg/L | 19875 | 2 | 177 |
| BOİ ₅ | 5879 | 2 | 1092 |
| BOİ ₅ /KOİ | 0.30 | 2 | 0.050 |
| TOK | 6143 | 6 | 565 |
| TP | 6.77 | 2 | 6.38 |
| AKM | 2.67 | 3 | 1.01 |
| Klorür | 1.42 | 2 | 0.680 |
| Nitrit | 0.010 | 2 | 0.001 |
| Bromür | 0.789 | 2 | 1.029 |
| Nitrat | 0.259 | 2 | 0.011 |
| Sülfat | 0.006 | 2 | 0.002 |
| Fosfat | 0.492 | 1 | - |
| Ca | 2.57 | 1 | - |
| K | 0.561 | 1 | - |
| Na | 0.068 | 1 | - |
| Al | 0.063 | 1 | - |
| As | 0.002 | 1 | - |
| Pb | 0.010 | 1 | - |
| Se | 0.334 | 1 | - |

Bu oran atıksuların biyolojik parçalanabilirliğinin ölçümü için kullanılan birçok metot içerisinde en çok başvurulan ve kabul edilen yöntemlerden biridir [21, 22]. BOİ₇ ve BOİ₁₀ değerlerinin BOİ₅ değerleri ile kıyaslandığında yüksek çıkması atıksuyun içerisinde biyolojik olarak giderilebilecek yüksek oranda organik maddenin olduğunu, ancak mikroorganizmalar tarafından kullanımı için daha uzun sürelere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. Polyesterlere yağ asitlerinin ilavesi ile alkid reçine üretiminden oluşan benzer bir atıksuyun karakterizasyonunda pH=2.3, TOK=14500 mg/L, KOİ=39500 mg/L, BOİ₅/KOİ oranı ise 0,48 bulunmuştur [4]. Yine benzer bir atıksuyu karakterizasyon ve arıtılabilirlik çalışmasında pH=2.3, TOK=15304 mg/L, ve KOİ=45220

mg/L bulunmuştur [23]. Benzer sonuçlar [24] bu tür atıksuların içerisinde yüksek derişimlerde organik maddeler olduğunu ve hatırı sayılır oranda da biyolojik parçalanabilir organik madde içerdiğini göstermektedir.

3.2 Toksikite testleri

Çevre Kanunu ve Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği başta olmak üzere ülkemiz ve Dünyadaki Çevre mevzuatı toksik maddeleri ve bunları içeren atık/atıksuların alıcı ortama deşarjını yasaklamaktadır. İlgili deşarj standartları atıksuların içerisindeki spesifik kimyasalların derişimlerini ya da atıksuyun tamamının toksisitesinin belli düzeylerine sınırlandırma getirilerek uygulanmaktadır. Alıcı ortama deşarj yapılacağı için ulusal mevzuatımızda Balık Biyodenyi olarak ham ve arıtılmış atıksularının akut toksisitesi ölçümleri yapılarak atıksuların toksisitesi değerlendirilmektedir. Bu çalışmada ham ve arıtılmış atıksuların anaerobik toksisite testi ile atıksuyun anaerobik, aerobik respirometrik toksisite testi ile aerobik arıtımının ve *Daphnia* sp. toksisite testi ile atıksuyun tatlı su alıcı ortamdaki toksisitesinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Testlerde toksisite sonuçları genellikle gözlemlenen ya da ölçülen duruma göre eğer ölüm gözleniyorsa %50 ölüme neden olan derişime (50% lethal concentration,) LC₅₀, eğer toksisite ölümcül olmayan daha düşük bir etkiye neden oluyorsa %50 etki yapan derişim (50% effective concentration,) EC₅₀ ve inhibitör olduğu bilinen maddelerin %50 inhibisyon yapan derişimleri (50% inhibition concentration,) IC₅₀ olarak ifade edilmekte, bakteri, alg gibi organizmaların gelişim hızlarındaki azalmalar için genellikle kullanılmaktadır [25].

3.2.1 Anaerobik toksisite testi

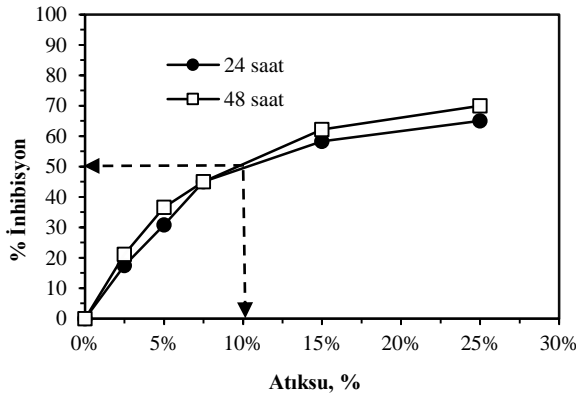
Literatürde kabul gören ve değişik araştırmacılar tarafından önerilen testlerin modifiye edilmesi ile test gerçekleştirilmiştir.

Aşı çamur Aksaray Organize Sanayi Bölgesinde faaliyet gösteren Süttaş Aksaray Entegre Tesislerinde biyogaz ve enerji üretiminin yapıldığı reaktörden temin edilmiştir. Testin esası anaerobik karışık kültür mikroorganizmaların farklı atıksu yüzdelerinde glikoz-KOİ'sinden 24 ve 48 saatlik kümülatif metan üretimlerinin kıyaslanmasına dayanmaktadır. 115 mL serum şişelerinde 75 mL test hacmi içerisinde test örneklerinin derişimi Tablo 4'te verilmektedir. Test şişelerine sırasıyla NaHCO₃, Glikoz KOİ ve Vanderbilt stok çözeltilerinden eklenmiş, seyreltme oranlarına göre atıksu ilave edildikten sonra saf su ile kalan hacim tamamlandıktan sonra en son aşı çamur ilave edilmiştir. Kapak kapatıldıktan sonra 2 dakika N₂ gazından geçirilmiş ve 24 saatlik ve 48 saatlik kümülatif metan gazları yer değiştirme [26] metodu ile metan gaz üretim hızına göre belli saat aralıklarında (8-12 saat) metan gazı ölçülmüştür.

Tablo 4. Anaerobik toksisite test bileşenleri

| Bileşik | Derişimler, mg/L |
|--------------------------|---|
| Glikoz KOİ | 4000 |
| NaHCO ₃ | 5000 |
| Anaerobik çamur | 2000 |
| Vanderbilt mineral ortam | NH ₄ Cl (400), MgSO ₄ . 7H ₂ O(400), KCl(400), Na ₂ S.9H ₂ O (300), (NH ₄) ₂ HPO ₄ (80), CaCl ₂ (30), FeCl ₂ .4H ₂ O(40), CoCl ₂ . 6H ₂ O(10), KI (10), (NaPO ₃) ₆ .Na ₂ O (10), Cysteine (10), AlCl ₃ (0.3), MnCl ₂ .4H ₂ O(10), CuCl ₂ (0.5), ZnCl ₂ (0.5), KH ₂ PO ₄ (0.5), NH ₄ VO ₃ (0.5), Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O, H ₃ BO ₃ (0.5), Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O(0.5), NiCl ₂ .6H ₂ O (0.5), Na ₂ WO ₂ .2H ₂ O (0.5), Na ₂ SeO ₃ .5H ₂ O (0.5) |
| Atıksu, % | 0, 2.5, 5, 7.5, 15, 25 |

24 ve 48 saatlik sürelerde kümülatif metan gazı değerlerinde Şekil 2'de görüldüğü gibi lineer bir düşme eğilimi gözlemlenmiştir. Lineer metan gazı düşme eğilimi dikkate alındığında atıksu içermeyen kontrol örneği ile kıyaslandığında %50 metan oluşumunu azaltan atıksu yüzdesi (IC₅₀) değerleri 24 saatlik kümülatif metan üretimleri dikkate alındığında %16.1 ($y=242.15x+13.914$, $R^2=0.8234$), 48 saatlik metan gaz üretimleri dikkate alındığında %14.4 ($y=254.49x+15.819$, $R^2=0.8297$), olarak ölçülmüştür.



Şekil 2. Anaerobik toksisite test sonuçları

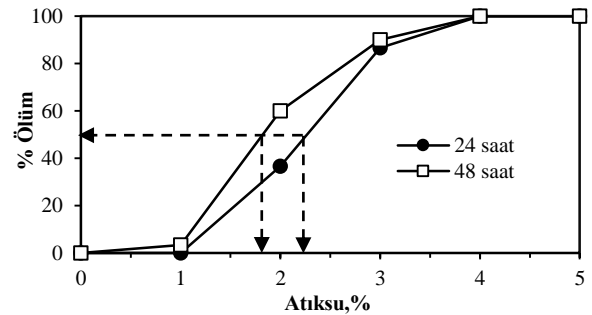
3.2.2 Daphnia sp test

Daphnia sp. çevresel şartlardan etkilendiği için test organizmalarının çoğaltılması ve testlerde sağlıklı ve standart bireyleri kullanılmalıdır. *Daphnia* testleri ilgili birbirlerine benzer şekilde çok farklı standart testler bulunmaktadır. *Daphnia*ların çoğaltılması ve test şartlarında Tablo 5'teki çevresel şartların sağlanmasına dikkat edilmelidir.

Tablo 5. *Daphnia* sp çoğaltımı için çevresel şartlar

| Çevresel Şartlar | Özellik |
|------------------|--|
| Sıcaklık | 18-26°C arası sıcaklığı tercih ederler. |
| pH | Tavsiye edilen pH aralığı 7.0-8.6 arasındır. Geniş bir pH aralığında yaşayabilirler. |
| Çözünmüş Oksijen | >3 mg/L |
| Işık | 538-1076 luks |

Stok kültürlerin yetiştirildiği kaplar haftada bir temizlenmeli ve yeni besiyerle temizlenmelidir. Yenileme sırasında 30 tane yetişkin kalacak şekilde aşırı çoğalmayı önlemek için diğerleri atılır. 3 L'lik kap içerisinde 30 yetişkin *Daphnia*'dan haftada 300 adet genç *Daphnia* oluşabilmektedir. Yetişkin bir dişi, ölümüne kadar her 3-4 günde bir 100'e kadar yumurta üretir. Laboratuvarında 20 °C'de 3 aydan fazla yaşayabilir. *Daphnia* testinde 24 saatten küçük olanları seçilir. Testlerde yavru *Daphnia* üretimi için teste başlamadan önce embriyo taşıyan dişiler alınır ve 10 ml alg kültürü içeren 300 mL içerisine ilave edilir. Sonraki 24 saat içerisinde beherde bulunan genç üyeler kullanılır. Zor çevresel şartlarda gelişen ephippial ve yaşlı *Daphnia*lar kullanılmamalıdır. En az 10 genç *Daphnia*lı 5 ayrı toksik derişimli ya da seyrelmeli toksik atıksu örnekleri kullanılır. İki paralel 100 mL organizmaların çoğaldığı su ortamı ve % 0-5 atıksu hacmi ve 10 adet *Daphnia* sp. içeren test örnekleri aydınlık oda ışığı şartlarında ve 20±2°C sıcaklık şartlarında teste tabii tutulmuş, 24 ve 48 saatlik sürelerde hareketli olanlar sayılarak kıyaslama yapılarak Şekil 3'deki test sonuçları elde edilmiştir. Sonuçlar atıksuda %1.75'in üzerinde atıksu bulunduğunda tatlı sularda yaşayan *Daphnia* türü canlıların yarısının öldüğünü (LC₅₀=%1.75), süre 48 saate yükseldiğinde toksisitenin biraz daha arttığını (LC₅₀=%2.25) göstermektedir. Atıksuyun tatlı sulara doğrudan deşarjı tatlı su canlıları ve ekosistemi üzerinde katastrofik etkiler meydana getireceği çok açıktır.



Şekil 3. *Daphnia* sp test sonuçları

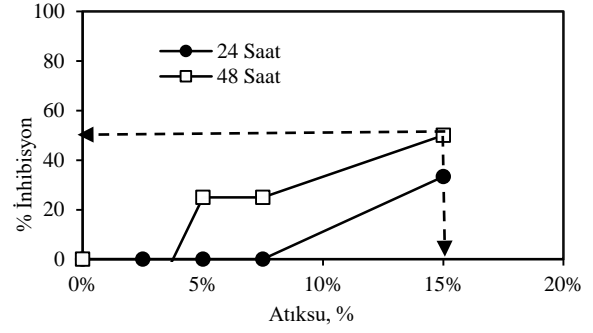
3.2.3 Aerobik respirometrik test

Respirometri aerobik koşullarda biyolojik oksijen tüketim hızının veya anaerobik koşullarda biyogaz üretiminin ölçülmesi ve yorumlanması için kullanılan bir terimdir. Ancak genellikle atıksu örnekleri ve aktif çamurlarda oksijen tüketim hızı ölçümleri için kullanılan bir terimdir [27]. Manometrik respirometre testi ile yüksek KOİ'li ve toksik içeriği olan atıksuların BOİ içerikleri ölçülebilmektedir [18]. 28 günlük ölçülen oksijen ihtiyacı teorik oksijen tüketimi aerobik biyolojik parçalanabilirlik için maksimum süre kabul edilir. Eğer bir maddenin 28 günlük süre içerisinde ilk 10 günlük süre içerisinde organik karbonunun %60'lık kısmı parçalanırsa bu madde kolay biyolojik parçalanabilir olarak sınıflandırılır. Lag fazından sonraki ilk 10 günlük süre dikkate alınacağı için Lag fazının bitimi organik karbonun %10'unun dönüştüğü an olarak kabul edilmektedir [12]. Bu yöntemle referans bir organik madde (sodyum asetat, sodyum benzoat, glikoz gibi) kullanılarak aerobik toksisite testleri yapılabilmektedir [28, 29]. Bu çalışmada yukarıda bahsedilen prosedürlerden faydalanılarak aerobik bir toksisite testi modifiye edilerek uygulanmıştır. Testin genel esası tüm test şişlerinde referans madde olarak eşit miktarda glikoz-KOİ'sinin farklı yüzdelerde toksik madde içeren test şişlerinde 24 ve 48 saat içerisinde ölçülen BOİ değerlerinin toksik atıksu olmayan kontrol örneği ile kıyaslanmasına dayanmaktadır. 250 mL toplam sıvı hacimli test içerikleri Tablo 6'da verilmektedir. Atıksuyun içerisindeki dirençli (rekalsitrant) ve muhtemel toksik maddelerin çalışmalarımızda kullanılacak aerobik test reaktörlerinde parçalanabilirliği ve toksisitesini belirleyebilmek için BOİ testi ile aerobik toksisite değerlendirilmesi yapılmıştır. Aerobik toksisite de aşı materyali için çalışan bir aktif çamurdan 2 mL alınıp doğrudan test şişelerine ilave edilmiştir. Test sonuçları Şekil 4'te verilmektedir.

48 saatlik test sonucunda %15'lik seyrelme oranlarında %50 inhibisyon gözlemlenmiştir ($IC_{50}=\%15$). 24 saatlik test sonuçlarında daha düşük bir inhibisyon gözlemlenmiştir.

Tablo 6. Aerobik toksisite test bileşenleri

| Parametre | Stok | Açıklama |
|----------------------------|--|---|
| Glikoz KOİ | 9.384 g $C_6H_{12}O_6/L$ | 5 mL (200 mg KOİ/L) |
| Aşı çamur Safsu | 3 g/L faal aktif çamur | 2 mL 242, 236, 230, 223, 211, 180 mL |
| pH=7.2 li fosfat | g/L olarak. KH_2PO_4 (8.5). K_2HPO_4 (21.75). | 0.25 mL |
| tampon çözeltisi | $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (33.4). NH_4Cl (1.7) | |
| Magnezyum sülfat çözeltisi | g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (22.5) | 0.25 mL |
| Kalsiyum klorür çözeltisi | g/L $CaCl_2$ (27.5). veya $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (36.4) | 0.25 mL |
| Demir klorür çözeltisi | g/L $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.25) | 0.25 mL |
| Atıksu. % 0. | Toksik atıksu | 0, 6.25, 12.5, 18.75, 2.5, 5, 7.5, 15, 25 |



Şekil 4. Aerobik toksisite test sonuçları

Aerobik şartlarda toksik olmayan herhangi bir atıksu ile reçine atıksularının %10-15'lik seyrelme oranlarında hiçbir aktivite kaybı olmaksızın arıtım yapılabileceği sonucu çıkarılabilir. Muhtemeldir ki co metabolik yolla reçine atıksuyu içerisindeki zor ayrışabilir ya da normal yollarda biyolojik olarak parçalanmayan bileşikler giderilebilir. Atıksu önemli oranda uçucu bileşik içerdiği için gerçek atmosfere açık aerobik reaktörlerde daha reçine atıksuyunun yüksek organik madde giderim verimlerinde arıtılabileceği beklenmektedir. Co-metabolizmada ana karbon kaynağı ve iz element gereksinin bu tür tesislerde bulunan personelden kaynaklanan evsel atıksudan sağlanabilir.

4 Sonuçlar ve öneriler

Çalışma kapsamında atıksuyun karakterizasyonu yapılmış, literatürde bulunan benzer atıksularla karşılaştırma yapılmış ve uygun olabilecek arıtım işlem ve prosesleri en uygun olacak arıtım sistemini tespit etmek için önerilmiştir. Atıksu ile yapılan karakterizasyon çalışmalarının sonucunda şu sonuçlar çıkarılabilir.

Reçine atıksuyu yüksek miktarda organik madde içermektedir. Yapılan ilk değerlendirmeler ve analizlere göre atıksuyun içerisinde üretim prosesinden kaynaklandığı düşünülen farklı organik maddelerden oluşmaktadır. Organik maddelerin bir kısmı biyolojik olarak parçalanabilir, bir kısmı yavaş parçalanabilir bir kısmı da biyolojik olarak parçalanamaz ve inhibe edici/toksik özelliktedir.

Toksisite testleri sonucunda atıksuyun hem anaerobik, hem aerobik hem de tatlı su şartlarında yaşayan canlılar üzerinde toksik etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Tatlı su sitemlerinde yüksek toksisiteye (24 saatlik $LC_{50}=\%1.25$) sahip olduğundan atıksuyun arıtılmadan alıcı ortama verilmesi halinde ekolojik etkisinin fazla olacağı anlamına gelmektedir. Anaerobik ve aerobik arıtılabilirliğine ışık tutacak 24 saatlik toksisite testlerinde metan üretimi dikkate alınarak yapılan anaerobik toksisite testlerinde $IC_{50}=\%16.1$, BOİ testleri ile oksijen kullanımına dayalı yapılan 48 saatlik aerobik toksisite testlerinde şartlardaki $IC_{50} \%$ 15'ler düzeylerinde bulunmuştur. Bu sonuçlar belli oranlarda seyreltme yapılarak ya da başka atıksular ile (evsel atıksular) reçine atıksuyunun karıştırılarak arıtımının belli düzeylerde biyolojik arıtım yapılabileceğini göstermektedir.

Yakma ile atıksu bertarafının çok pahalı olduğu durumlarda evsel atıksuyunda olması durumunda bu tür atıksuların aerobik ya da anaerobik biyolojik arıtımı

alternatif yöntemlerden bir tanesi olarak düşünülmelidir. Deşarj standartlarının sağlanması gerekli olduğundan eğer biyolojik arıtım tek başına yeterli olmadığı durumlarda, ileri oksidasyon yöntemleri, adsorbsiyon gibi ileri arıtım yöntemleri kullanılmalıdır.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %17

Kaynaklar

- [1]. M. Eiroa, A. Vilar, C. Kennes ve M. C. Veiga, Technical note Biological treatment of industrial wastewater containing formaldehyde and formic acid, *Water SA*, 32, 115-118, 2006. doi: [10.4314/wsa.v32i1.5232](https://doi.org/10.4314/wsa.v32i1.5232).
- [2]. S. R. Popuri, C.-Y. Chang ve J. Xu, A study on different addition approach of Fenton's reagent for DCOD removal from ABS wastewater, *Desalination*, 277, 141-146, 2011. DOI: [10.1016/j.desal.2011.04.017](https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.017)
- [3]. J. Garrido, R. Méndez ve J. Lema, Treatment of wastewaters from a formaldehyde-urea adhesives factory, *Water science and Technology*, 42, 293-300, 2000. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0527>
- [4]. S. B. Kausley, K. S. Desai, S. Shrivastava, P. R. Shah, B. R. Patil ve A. B. Pandit, Mineralization of alkyd resin wastewater: feasibility of different advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 3690-3701, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.001>
- [5]. H. Aghaie, A. Ilkhani ve S. S. Choobeh, Utilization Soya Bean Fatty Acid for Synthesis of Alkyd Resin and Comparison of Properties with Other Vegetable Oils, *Journal of Nano Chemical Agriculture (JNCA)*, Islamic Azad University, Saveh Branch, 69-73, 2012.
- [6]. F. El-Dars, M. Bakr ve A. M. Gabre, Reduction of COD in resin production wastewater using three types of activated carbon, *Journal of Environmental Treatment Techniques*, 1, 126-136, 2013. doi: [10.1080/19443994.2013.804456](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.804456)
- [7]. M. Aparicio, M. Eiroa, C. Kennes ve M. C. Veiga, Combined post-ozonation and biological treatment of recalcitrant wastewater from a resin-producing factory, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 285-290, 2007. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2006.09.025](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.025)
- [8]. I. S. de Oliveira, L. Viana, C. Verona, V. L. Fallavena, C. M. Azevedo ve M. Pires, Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes, *J Hazard Mater*, 146, 564-8, Jul 31 2007. doi: [10.1016/j.jhazmat.2007.04.057](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.057).
- [9]. U. Durán, O. Monroy, J. Gómez ve F. Ramírez, Biological wastewater treatment for removal of polymeric resins in UASB reactor: influence of oxygen, *Water science and technology*, 57, 1047-1052, 2008. DOI: [10.2166/wst.2008.058](https://doi.org/10.2166/wst.2008.058)
- [10]. V. V. Ranade ve V. M. Bhandari, *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [11]. M. Işık, Nickel inhibition of calcium precipitation by ureolytic mixed microorganisms under batch conditions, *Separation and purification technology*, 62, 337-341, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.02.002>
- [12]. OECD 301F, Manometric Respirometry Test. Organisation for Economic Co-operation and Development Chemicals Testing-Guidelines. Adopted 17.07.1992, 1992.
- [13]. I. Angelidaki, M. Alves, D. Bolzonella, L. Borzacconi, L. Campos, A. Guwy, P. Jenicek, S. Kalyuzhnyi ve J. Van Lier, Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition (ABAI) Task Group Meeting 9th to 10th october 2006, in Prague., 2007.
- [14]. M. Işık ve D. T. Sponza, A batch study for assessing the inhibition effect of Direct Yellow 12 in a mixed methanogenic culture, *Process Biochemistry*, 40, 1053-1062, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.03.011>
- [15]. W. Owen, D. Stuckey, J. Healy Jr, L. Young ve P. McCarty, Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity, *Water Research*, 13, 485-492, 1979. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90043-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90043-5)
- [16]. R. E. Speece, *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Nashville, Tennessee, USA, 1996.
- [17]. APHA/AWWA/WEF, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Rodger B. Baird, Andrew D. Eaton, Eugene W. Rice (Editors), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition, Washington, D.C., American Public Health Association (APHA). . 2017.
- [18]. WTW, Respirometric BOD5 determination of waste water polluted with organic or inorganic toxins or inhibitors, Application Report., vol. 42., 2010.
- [19]. Metcalf&Eddy, *Wastewater Engineering Treatment and Resource Recovery*, Fifth ed. McGraw-Hill Education, 2014.
- [20]. K. Z. Abdalla ve G. Hammam, Correlation between biochemical oxygen demand and chemical oxygen demand for various wastewater treatment plants in Egypt to obtain the biodegradability indices, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research*, 13, 42-48, 2014.
- [21]. A. Amat, A. Arques, A. García-Ripoll, L. Santos-Juanes, R. Vicente, I. Oller, M. Maldonado ve S. Malato, A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses, *Water research*, 43, 784-792, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.017>
- [22]. B. Zhang, D. Ning, Y. Yang, J. D. Van Nostrand, J. Zhou ve X. Wen, Biodegradability of wastewater determines microbial assembly mechanisms in full-scale wastewater treatment plants, *Water research*, 169, 115276, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115276>

- [23]. N. A. Gengec, E. Gengec, O. T. Can ve M. Kobya, Electrooxidation of Alkyd Resin Production Wastewater By Bore Doped Diamond Electrode, Academic Perspective Procedia, 1, 1026-1033, 2018. DOI: [10.33793/acperpro.01.01.168](https://doi.org/10.33793/acperpro.01.01.168)
- [24]. O. Tünay, D. Çakır ve I. Kabdaşlı, Characterization and treatability of alkyd resin production wastewater, Desalination and Water Treatment, 101, 151-156, 2018. DOI: [10.5004/dwt.2018.21761](https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21761)
- [25]. W. G. Landis, R. M. Sofield ve M.-H. Yu, Introduction to environmental toxicology: molecular substructures to ecological landscapes. CRC Press, 2017.
- [26]. S. S. Sağlam, Ö. S.Y. ve M. Işık, pesifik metanojenik aktivite testinin optimizasyonu (poster bildiri), in İTÜ 11. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, 11-13 Haziran 2008, İstanbul, 2008, pp. 485-490.
- [27]. K. Roppola, Environmental applications of manometric respirometric methods, 2009.
- [28]. M. Langone, G. Sabia, L. Petta, L. Zanetti, P. Leoni ve D. Basso, Evaluation of the aerobic biodegradability of process water produced by hydrothermal carbonization and inhibition effects on the heterotrophic biomass of an activated sludge system, Journal of Environmental Management, 299, 113561, 2021. DOI: [10.1016/j.jenvman.2021.113561](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113561)
- [29]. WTW, Manometric respiration tests according to OECD 301F with the OxiTop® Control measuring system under GLP conditions, vol. 42, 2010. scale wastewater treatment plants, Water research, vol. 169, p. 115276, 2020.

